Ueber die Umsetzungen von Eisensulfid, Mangansulfid und Kalziumsulfid mit den Oxyden des Eisens und dabei auftretende Nebenreaktionen

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Erich Horn aus Groß-Strehlitz

Referent:
Professor E. Diepschlag

Korreferent:
Professor Dr. Otto Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1930

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1931

Erschienen im „Archiv für das Eisenhüttenwesen“
Jg. 4 (1930/31) Heft 8, S. 375/82
(Gruppe E: Nr. 144).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ueber die Umsetzungen von Eisensulfid, Mangansulfid und Kalziumsulfid mit den Oxyden des Eisens und dabei auftretende Nebenreaktionen.

Bei den metallurgischen Vorgängen der Eisenerzeugung und Weiterverarbeitung kann man zwei verschiedene Arten von Entschwefelungen beobachten, nämlich die Verschlackung und die Vergasung des Schwefels. Die Verschlackung erfolgt in der Regel auf dem Wege über Kalzium- und Mangansulfid, die mit der Schlacke vom Eisenbade entfernt werden. Bei der Vergasung werden die Schwefelverbindungen, die als Eisensulfid, Mangansulfid und Kalziumsulfid in den Schmelzen vorliegen, durch den Luftsauerstoff oder sauerstoffreiche Verbindungen unter Bildung von Schwefeldioxyd zersetzt, das mit den Abgasen entweicht.

Beim Hochofen haben F. Wüst und P. Wolff[1]), ebenso wie J. Massenez[2]) es früher getan hatte, nachgewiesen, daß die Gichtgase Schwefeldioxyd enthalten, wenngleich auch nur in geringen Mengen, die keine wesentliche Bedeutung haben.

Im Gegensatz hierzu kann man beim Kupolofen bis zu 70 % des Koksschwefels in den Gichtgasen wiederfinden[3]).

Bei den heutigen Mischerverfahren hat man die Vorstellung, daß mangansulfid- und eisensulfidreiche Legierungen infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes emporsteigen, wie es schon G. Hilgenstock[4]) gekennzeichnet hat. Ob die darüber geschichtete Schlacke als Lösungsmittel dient, was u. a. L. Blum[5]) annimmt, oder ob wir mit B. Osann[6]) den Vorgang als rein mechanischen betrachten sollen, mag dahingestellt sein. Aus dem Mangansulfid und Eisensulfid bilden sich an der Badoberfläche Manganoxydul und Eisenoxydul, wobei ein großer Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd entweicht.

Unter ähnlichen Gesichtspunkten ist die Entschwefelung im Konverter zu betrachten. Durch Niedt[7]) ist bekannt geworden, daß die Konvertergase schweflige Säure enthalten. Wir können sowohl beim Konverter als auch beim Mischer mit Osann annehmen, daß nicht der Luftsauerstoff unmittelbar den Schwefel oxydiert, sondern Eisenoxydul oder Eisenoxyduloxyd die Uebertragung des Luftsauerstoffs an die Eisenbegleiter vermittelt. Auch E. Herzog[8]) äußert sich in ähnlichem Sinne.

Bei Versuchen über den Einfluß des Schwefels in basischen Siemens-Martin-Schlacken[9]) ergab sich, daß bei oxydierender Atmosphäre der Schwefel der Schlacken als Gas entweicht. In einer reduzierenden Atmosphäre oder in Abwesenheit von Eisenoxyd findet keine Oxydation von Kalziumsulfid statt.

W. Heike[10]) denkt an ähnliche Reaktionen, wie sie im Kupferhüttenbetriebe eine Rolle spielen:

$$Cu_2S + 2\ Cu_2O \rightarrow 6\ Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\ CuO \rightarrow 4\ Cu + SO_2.$$

Die der ersten Reaktion entsprechende Umsetzung

$$FeS + 2\ FeO \rightarrow 3\ Fe + SO_2$$

sei für praktische Fälle so gut wie zu vernachlässigen. Wohl aber ist eine solche mit einem Eisenoxyd höhere Oxydationsstufe möglich, weil hier der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs viel größer ist als in der reinen Oxydulverbindung. Da sich solche Oxyde bei der Schweißstahlerzeugung bilden, ist, ebenso bei den Röstverfahren, eine Reaktion wie

$$FeS + 3\ Fe_2O_3 = 7\ FeO + SO_2$$

beachtenswert.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll es nun sein, einen Beitrag zu liefern zur Klärung des Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung zwischen den Sulfiden des Eisens, Mangans und Kalziums und den Eisen-Sauerstoff-Verbindungen.

Versuche über die Einwirkung von Eisenoxyd auf Sulfide sind von L. Wöhler, F. Martin und E. Schmidt[11]) gemacht worden. Auf Grund ihrer Untersuchungen ergaben sich die Reaktionsgleichungen:

I. $FeS + 10\ Fe_2O_3 = SO_2 + 7\ Fe_3O_4$,

II. $FeS_2 + 16\ Fe_2O_3 = 2\ SO_2 + 11\ Fe_3O_4$,

III. a) $CaS + 9\ Fe_2O_3 = CaO + SO_2 + 6\ Fe_3O_4$,

b) $3\ CaS + 3\ Fe_3O_4 = 3\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3 + 3\ FeS + Fe_2O_3$,

c) $3\ CaO + 2\ Fe_2O_3 = Ca_3Fe_4O_9$,

d) $21\ CaS + 23\ Fe_2O_3 = 7\ Ca_3Fe_4O_9 + 18\ FeS + 3\ SO_2$.

Die bei 550° einsetzende, bei 800° vollständige Reaktion I wurde schon von F. Martin und O. Fuchs[12]) bestätigt. Das gebildete Eisenoxyduloxyd wirkt bei Temperaturen von 900 bis 1100° auf überschüssiges Eisensulfid weiter, aber sehr langsam ein nach der Gleichung:

$$FeS + 3\ Fe_3O_4 = 10\ FeO + SO_2.$$

Ferner untersuchten sie Gemische von der Zusammensetzung

$$FeS + Fe_3O_4 \text{ und } 2\ FeS + Fe_3O_4,$$

die beim Erhitzen auf 1000° in einer sehr rasch sich verlangsamenden Reaktion etwas Schwefeldioxyd abgaben. Eine Neubelebung der Reaktion trat erst beim Erwärmen auf 1100° ein, kam aber sehr rasch wieder zum Stillstand.

Ihre Untersuchungen über die Umsetzung I von L. Wöhler und Mitarbeitern hatten ein Ergebnis, das in *Abb. 1* veranschaulicht ist. Die Abszisse gibt darin die Menge Eisenoxyd in Molen an, die jeweils zu einem Mol Sulfid

[1]) St. u. E. 25 (1905) S. 585, 695.
[2]) St. u. E. 13 (1893) S. 455.
[3]) St. u. E. 28 (1908) S. 1753.
[4]) St. u. E. 11 (1891) S. 798; 16 (1896) S. 100.
[5]) St. u. E. 36 (1916) S. 1125.
[6]) Lehrbuch der Eisenhüttenkunde, Bd. 2 (Leipzig: W. Engelmann 1926) S. 83.
[7]) Z. Oberschles. Berg-Hüttenm. V. 24 (1885) S. 392.
[8]) St. u. E. 41 (1921) S. 788.
[9]) Gieß.-Zg. 24 (1927) S. 257.
[10]) St. u. E. 33 (1913) S. 813.
[11]) Z. anorg. Chem. 127 (1923) S. 273 ff.
[12]) Z. anorg. Chem. 125 (1922) S. 307 ff.

gemischt werden, während auf der Ordinate die dabei entwickelten Molprozente Schwefeldioxyd aufgetragen sind. Die Reaktion ist beendet, sobald der ganze Schwefel zu Schwefeldioxyd oxydiert ist, also bei der Molmenge 100 % für Schwefeldioxyd. Diesem Punkte entspricht dann die

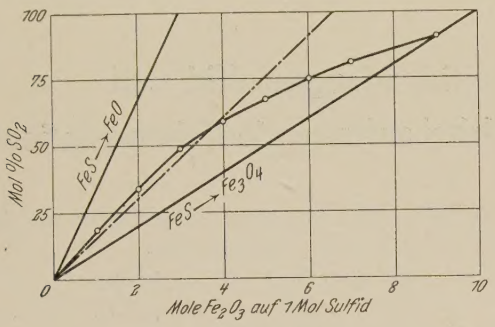

Abbildung 1.
Umsetzung von Eisenoxyd und Eisensulfid.

Gleichung, die ja immer nur einen Endzustand darstellt. Es entspricht also die untere Gerade der Gleichung:

$$FeS + 10\ Fe_2O_3 = 7\ Fe_3O_4 + SO_2,$$

die obere einer hypothetischen Gleichung:

$$FeS + 3\ Fe_2O_3 = 7\ FeO + SO_2.$$

Die Versuchsergebnisse liegen hier weder auf der einen noch auf der anderen Gerade, sondern auf einer dazwischen gelegenen Kurve. Das besagt also, daß bei einer für völligen Umsatz weit unzureichenden Menge zugesetzten Eisenoxydes der Rückstand nicht aus reinem Oxyduloxyd besteht, sondern daneben noch mehr oder weniger Oxydul enthält. Dabei wird als bemerkenswerter Zufall erwähnt, daß die

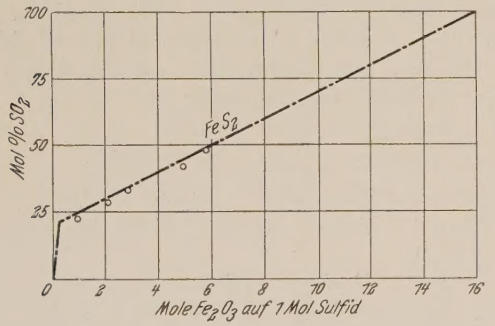

Abbildung 2.
Umsetzung von Pyrit und Eisenoxyd.

Punkte 1 bis 4 fast mit einer strichpunktierten Geraden zusammenfallen, die einer Gleichung entspräche:

$$FeS + 6{,}5\ Fe_2O_3 = 3{,}5\ Fe_4O_5\ (= Fe_3O_4 \cdot FeO) + SO_2.$$

Bei Pyrit treten diese gemischten Oxyde nicht auf, was die Verfasser so erklären, daß beim Eisensulfid zwar die erste Teilreaktion zwischen Sulfid und Oxyd:

$$FeS + 3\ O = FeO + SO_2,$$

die zunächst zur Bildung von Oxydul und Schwefeldioxyd führt, sehr rasch verläuft, dagegen die zweite Teilreaktion

$$FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4$$

offenbar langsam. Bei Pyrit finden sie einen solchen Geschwindigkeitsunterschied nicht, denn eine primäre Bildung von Oxydul konnten sie nicht feststellen, da die Versuchspunkte unmittelbar an der Geraden der Fe_3O_4-Gleichung liegen, wie *Abb. 2* zeigt.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen sind wohl Temperaturen bis 900° zu verstehen; denn die Verfasser erwähnen in dem Abschnitt ihrer Arbeit, in dem die Umsetzungen zwischen Sulfid und Oxyd behandelt werden, nur Temperaturen bis 900°.

Die eigenen Versuche sollten sich zunächst auch mit dem Studium der von Wöhler, Martin und Schmidt aufgestellten Reaktionsgleichungen befassen. Ihr Verlauf sollte aber durch eine vollständige Analyse des Reaktionsrückstandes bestätigt werden, da bisher die Bestimmung der Wertigkeit der im Rückstand verbliebenen Eisenoxyde unterlassen wurde, und zwar anscheinend wegen der Schwierigkeit dieser analytischen Bestimmung.

Es ist schon aus Gesteinsbestimmungen durch L. L. de Koninck[13]), W. F. Hillebrand und H. N. Stokes[14]), J. H. L. Vogt[15]) bekannt, daß bei der Bestimmung des Ferroeisengehaltes dann erhebliche Schwierigkeiten entstehen, wenn größere Mengen von in Säuren zersetzlichen Sulfiden daneben vorhanden sind. Diese Sulfide erhöhen in doppelter Weise den Ferroeisengehalt, indem einerseits das sulfidische Eisen Oxydation erfährt, anderseits der sich hierbei entwickelnde Schwefelwasserstoff die äquivalente Menge Ferrisalze reduziert.

Man kann mit E. Dittler[16]) im wesentlichen drei Fälle unterscheiden:

1. Der gesamte bei der Zersetzung der Sulfide entstehende Schwefelwasserstoff wird ausgetrieben, bevor noch eine Einwirkung auf vorhandenes Ferriion stattfindet.
2. Der gesamte Schwefelwasserstoff wird durch Ferrieisen oxydiert und eine äquivalente Menge dreiwertiges zu zweiwertigem Eisen reduziert.
3. Ein Teil des entwickelten Schwefelwasserstoffes wird ausgetrieben, ein anderer unbestimmt großer Teil wird oxydiert und beeinflußt den Ferro- und Ferrigehalt.

In den beiden ersten Fällen sind Korrekturen leicht möglich, jedoch ist es im letzten Falle noch nicht ohne weiteres statthaft, eine bestimmte Reaktion anzunehmen; denn es kann ja der Schwefelwasserstoff wenigstens teilweise weiter als bis zum elementaren Schwefel oxydiert werden.

H. N. Stokes[17]) hat bei einer Untersuchung über die Oxydationswirkung von Ferrisalzen auf Schwefel, Pyrite und andere Sulfide gefunden, daß die Einwirkung bedeutend weiter geht und vollständiger stattfindet, als man bisher geglaubt hatte, so daß nicht nur das Metall des Sulfides oxydiert, sondern auch der Schwefel in Sulfat übergeführt wird. Bei den Versuchsbedingungen der Mitscherlichschen Methode[18]) zur Lösung von sulfidhaltigen Silikaten, allerdings bei Temperaturen von 150 bis 200° bei hohem Druck, langer Reaktionsdauer sowie mangelhafter Möglichkeit für etwa gebildeten Schwefelwasserstoff, zu entweichen, wird der Schwefel der Sulfide fast vollständig zu Sulfat oxydiert, und zwar auf Kosten der Ferritverbindungen.

Bei den eigenen Untersuchungen war es nicht möglich, gemäß Fall 1 ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, das das Sulfid quantitativ zersetzt, ohne die Eisenoxyde anzugreifen.

Es wurde daher nach 2 versucht, den gesamten Schwefelwasserstoff zu oxydieren. Dabei waren zwei Arbeitsweisen zu erproben. Die eine zielte darauf, die in der Analysenprobe vorhandenen Ferriverbindungen als Oxydationsmittel wirken zu lassen. Die Versuche zeigten aber, daß es äußerst

[13]) Z. anorg. Chem. 26 (1901) S. 123.
[14]) Am. Journ. Science (4) 12 (1901) S. 414.
[15]) Z. prakt. Geologie (1899) S. 250.
[16]) Z. anorg. Chem. 158 (1926) S. 264.
[17]) Z. anorg. Chem. 25 (1900) S. 326.
[18]) Journ. prakt. Chem. 81 (1860) S. 116.

langwierig und schwierig ist, ein Abgehen von Schwefelwasserstoff in jedem Falle zu vermeiden, sowie die Oxydation der Schwefelverbindungen bis zum Sulfat zu treiben. Immer wurde eine beträchtliche Abscheidung von elementarem Schwefel festgestellt.

Als einzig anwendbare Arbeitsweise blieb übrig, das Gemisch von Sulfid und Oxyd in konzentrierter Salzsäure unter Ausschluß des Luftsauerstoffes zu lösen. Hierbei wird der übergehende Schwefelwasserstoff in Kadmiumazetatlösung aufgefangen, Jodlösung zugesetzt und nicht verbrauchtes Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Die in der Lösung verbleibenden Schwefelverbindungen und der elementare Schwefel sind zu erfassen sowie die Menge Ferro- und Ferriion zu ermitteln.

Die Bestimmung des Ferro- und Ferrigehaltes der Lösung wurde in der Weise ausgeführt, daß nur das Ferriion ermittelt wurde. Der Gesamteisengehalt ist ja bekannt oder läßt sich bestimmen. Die Titration des Ferroeisens mit Kaliumpermanganat wurde deshalb nicht ausgeführt, weil zu befürchten war, daß der in der Lösung vorhandene elementare Schwefel durch das Permanganat oxydiert werden könnte und so die Ergebnisse beeinflußt. Die Bestimmung des dreiwertigen Eisens läßt sich nach dem Titanochloridverfahren nach K. Knecht und E. Hibbert[19]) sehr bequem durchführen. Versetzt man eine saure Ferrisalzlösung mit Titanochlorid, so erfolgt sofort in der Kälte Reduktion zu Ferrosalz nach

$$FeCl_3 + TiCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2.$$

Als Indikator dient Rhodankaliumlösung.

Zur Bestimmung des elementaren Schwefels und des möglicherweise vorhandenen Sulfates ist es erforderlich, zunächst den elementaren Schwefel abzufiltrieren, was am besten mit den Filtriertiegeln mit porösem Boden geschieht. Der abfiltrierte Schwefel muß nun zu Sulfat oxydiert werden, um ihn als Bariumsulfat bestimmen zu können. Dieses wird sehr rasch durch Oxydation mit Brom erreicht.

Aus den Bestimmungen ergab sich, daß der Schwefelwasserstoff unter den bereits beschriebenen Versuchsbedingungen nur bis zum elementaren Schwefel oxydiert wird. Damit ist die Größe der Berichtigung, die an die Wertigkeitsbestimmung anzulegen ist, gegeben.

Die Gesamtsulfidbestimmung erfolgt nach den Angaben von F. Martin und O. Fuchs durch Destillation bei Gegenwart von Zinnchlorür, um die Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch dreiwertiges Eisen zu verhindern. Die Arbeitsweise ist so gestaltet, daß zunächst schwach saure konzentrierte Zinnchlorürlösung (2 bis 4 g $SnCl_2 \cdot 2$ aqu, je 5 bis 7 cm³ 2 n HCl und H_2O) durch den Einfülltrichter hineingedrückt und unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlensäure 10 bis 15 min gekocht wird. Hierbei wird das Sulfid der Probe in dunkelbraunes Zinnsulfür umgewandelt und das dreiwertige Eisen reduziert. Nach kurzer Abkühlung werden etwa 20 cm³ konzentrierte Salzsäure zugegeben und wieder bis zum Sieden erwärmt, wobei das Zinnsulfür unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Dieser wird in Kadmiumazetatlösung aufgefangen und titriert. Es gelingt auf diese Weise, den Ferro- und Ferrieisengehalt neben Sulfidschwefel mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen.

Die Anwendung des im wesentlichen gleichen Verfahrens findet sich in einer Arbeit von O. Quadrat[20]), die den Verfassern erst sehr spät zur Kenntnis kam.

Für die Versuche wurde als Eisenoxyd das Mercksche Präparat gewählt, das frisch geglüht 99,9 % Fe_2O_3 enthält. Das Eisenoxyduloxyd wurde aus diesem Eisenoxyd nach den Angaben von Hilpert und Beyer[21]) durch teilweise Reduktion mit einem Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch hergestellt.

Das verwendete Eisensulfid wurde ebenfalls aus Eisenoxyd hergestellt. Das Oxyd wurde zunächst durch Wasserstoff zu Metall reduziert, dieses mit Schwefelblumen gemischt und allmählich im Wasserstoffstrom erhitzt. Die Masse wurde dann fein gepulvert und nochmals im Schwefelwasserstoffstrom bei etwa 1000° erhitzt, um etwa noch vorhandenes Eisen in Sulfid überzuführen. Zur Entfernung von freiem Schwefel wurde nochmals bei 500° Wasserstoff darüber geleitet. Das so erhaltene Eisensulfid war von großer Reinheit (99,5 % FeS).

Mangansulfid wurde aus Manganochlorid mit frisch bereitetem Ammoniumsulfid gefällt, am Sandbade etwa 2 h erhitzt, filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Die getrocknete Masse wurde bei 1000° im Schwefelwasserstoffstrom geglüht, um Oxyd in Sulfid überzuführen und ebenfalls bei 500° im Wasserstoffstrom erhitzt, um freien Schwefel zu entfernen. Der Reinheitsgrad war 99,7 % MnS.

Das Kalziumsulfid wurde nach einer Angabe von Schöne[22]) aus reinstem gefällten Kalziumkarbonat durch Erhitzen auf 700 bis 750° in einem lebhaften Strome von mit Schwefelkohlenstoff gesättigter Kohlensäure als ein Erzeugnis von großer Reinheit (99,4 % CaS) hergestellt.

Das Erhitzen der Gemische von Sulfiden und Oxyden geschah im Stickstoffstrome, der die entstehende schweflige Säure aus dem Reaktionsraum entfernt und fortlaufend der Titration durch Jodlösung zugänglich macht. Als Stickstoff wurde Bombenstickstoff verwendet, der zur Entfernung auch der geringsten Spuren Sauerstoff durch alkalische Pyrogallollösung und über glühendes Kupfer geleitet wurde. Da bei einer Versuchsdauer von mehreren Stunden, wie es bei vielen Versuchen der Fall war, das Kupfer sich vollständig oxydierte, wurde eine besondere Versuchsanordnung ausgebildet, bei der es möglich war, ohne den Versuch zu unterbrechen, das oxydierte Kupfer durch Wasserstoff zu regenerieren. Durch zwei U-Röhrchen mit Chlorkalk und ein solches mit Phosphorpentoxyd wurde der Stickstoff vollkommen getrocknet, trat dann in den Reaktionsraum ein und führte das entwickelte Schwefeldioxyd in das Becherglas mit Jodlösung der Titration zu. In Zeitabständen von 5 min wurde der Jodverbrauch festgestellt und daraus die jeweils entstandene Menge Schwefeldioxyd ermittelt. Man kann auf diese Weise fortlaufend die Veränderung der Reaktionsmasse verfolgen. Das Probegut wurde in den erwünschten Verhältnissen innigst gemengt und dann lose oder zu einer Pastille gepreßt in die Schiffchen getan.

Es wurden zunächst Reaktionsgemische von 1 FeS und 10 Fe_2O_3 nach Gleichung

$$FeS + 10\ Fe_2O_3 = 7\ Fe_3O_4 + SO_2$$

untersucht.

Die Umsetzung beginnt bei 550° bemerkbar zu werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei dieser Temperatur noch sehr klein, so daß zu einem vollständigen Umsatz eine sehr lange Reaktionsdauer erforderlich ist. Es wurden deshalb die Versuche durch geeignete Temperatursteigerung so geleitet, daß in 60 oder 120 min bei 800 bis 850° die Reduktion des Eisenoxydes bis zum Eisenoxyduloxyd vollständig war.

[19]) F. P. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, 11. Aufl. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1927), S. 606.

[20]) Vgl. St. u. E. 50 (1930) S. 1622.

[21]) Berliner Berichte (Ber. D. Chem. Ges.) 44 (1911) S. 1608.

[22]) Pogg. Ann. 112 (1861) S. 194; Jahresberichte der Zeitschr. 1861, S. 122.

Die Versuche ergaben, daß die Umsetzung eines Gemisches von 1 FeS und 10 Fe_2O_3 nach der Gleichung

$$1\ FeS + 10\ Fe_2O_3 = 7\ Fe_3O_4 + SO_2$$

vor sich geht. Der Reaktionsrückstand zeigt kein Sulfid mehr und entspricht der Zusammensetzung des Eisenoxyduloxydes.

Denkbar wäre auch ein Umsatz entsprechend

$$FeS + 9\ Fe_2O_3 = FeO + 6\ Fe_3O_4 + SO_2,$$

was bedeuten würde, daß das aus dem Eisensulfid entstehende Oxydul als solches vorhanden bliebe, ohne mit Eisenoxyd das Eisenoxyduloxyd zu bilden.

Wie zwei Versuche mit solchen Reaktionsgemischen lehren, geht ein derartiger Umsatz teilweise vonstatten. Wenn sich kein Oxydul, sondern nur Oxyduloxyd bildet, müßten 90 % des Eisensulfides in Reaktion treten, bei einem völligen Umsatz nach obiger Gleichung jedoch 100 %. Tatsächlich sind einmal 93,3 %, dann 95 % in Reaktion getreten. Es kann also bei für völligen Umsatz unzureichender Menge Eisenoxyd das aus dem Sulfid gebildete Oxydul teilweise als solches vorhanden bleiben.

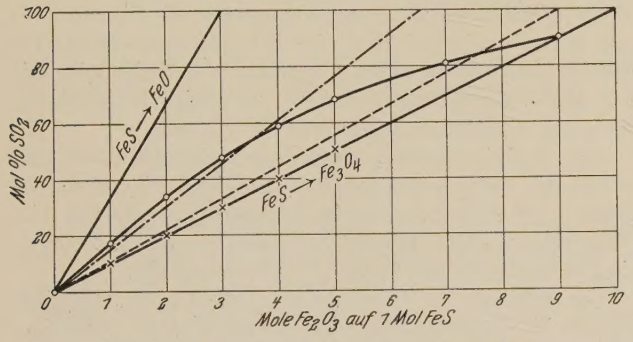

Abbildung 3. Umsetzungen von Gemischen aus 1 bis 5 Molen Fe_2O_3 und 1 Mol FeS bis 900°.

Das von Wöhler und Mitarbeitern bereits erwähnte Auftreten der gemischten Oxyde konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Zur Klärung dieser Frage wurde eine Versuchsreihe angesetzt. Es wurden Gemische der Zusammensetzung 1 bis 5 Mole Fe_2O_3 auf 1 Mol FeS bis 900° erhitzt. Das Ergebnis zeigt *Abb. 3*, in der die eigenen Werte gekreuzt, die der oben genannten Forscher als Punkte eingezeichnet sind. Wie man sieht, schmiegen sich die erhaltenen Werte sehr gut der Geraden Fe_3O_4 an. Eine Erklärung für das Abweichen der Ergebnisse kann nicht gegeben werden. Die Verfasser oben genannter Arbeit versuchen im übrigen gar nicht, irgendwelche Belege für den zur Erklärung herangezogenen Geschwindigkeitsunterschied der Reaktionen

$$FeS + 3\ O = FeO + SO_2,$$
$$FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4$$

anzuführen.

Wenn wirklich infolge des Geschwindigkeitsunterschiedes dieser beiden Reaktionen das aus dem in Reaktion getretenen Sulfid entstandene Oxydul als solches bestehen bleibt, dann müßten die entsprechenden Kurvenpunkte an einer Geraden liegen, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems und den Punkt (9 Fe_2O_3, 100 % SO_2) geht, denn die Gleichung

$$FeS + 9\ Fe_2O_3 = FeO + 6\ Fe_3O_4 + SO_2$$

ist dann die Grundgleichung.

Bei einem Mischungsverhältnis nach der Gleichung

$$FeS + 3\ Fe_2O_3 = 7\ FeO + SO_2$$

ergibt sich zunächst derselbe Reaktionsverlauf wie vorher. Das Eisenoxyd wird in einer sehr rasch verlaufenden Reaktion zu Oxyduloxyd reduziert. Das gebildete Eisenoxyduloxyd wirkt nun bei höheren Temperaturen auf das überschüssige Sulfid weiter ein:

$$FeS + 3\ Fe_3O_4 = 10\ FeO + SO_2.$$

Man kann sich diese Umsetzung sehr einfach durch die einzelnen Reaktionsgleichungen verständlich machen:

$$3\ FeS + 30\ Fe_2O_3 = 21\ Fe_3O_4 + 3\ SO_2,$$
$$7\ FeS + 21\ Fe_3O_4 = 70\ FeO + 7\ SO_2,$$

als Summengleichung:

$$10\ FeS + 30\ Fe_2O_3 = 70\ FeO + 10\ SO_2,$$
$$1\ FeS + 3\ Fe_2O_3 = 7\ FeO + 1\ SO_2.$$

Die Reduktion des Eisenoxyduloxydes zu Oxydul beginnt erst bei 1100°. Im Temperaturgebiet zwischen 850 und 1100° findet keine Umsetzung statt.

Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man vom Eisenoxyduloxyd ausgeht. Die Reaktion eines Gemisches $FeS + 3\ Fe_3O_4$ setzt bei 1100° ein, führt aber erst darüber zu nennenswerten Umsätzen. Bei einer Temperatur von 1125° konnte in 400 min nur eine Reduktion von 60 % FeO erreicht werden, bei 1185° in 200 min bereits 72,5 % FeO, bei 1220° in derselben Zeit 77,5 %.

Die Versuche bei Temperaturen über 1150° bereiten große Schwierigkeiten dadurch, daß das Probegut flüssig wird und der Schiffchenbaustoff von der sehr basischen Schmelze stark verschlackt wird. Porzellanschiffchen waren ganz ungeeignet. Widerstandsfähiger waren die selbst hergestellten Schiffchen aus Aluminiumoxydmasse. Sie hatten aber auch nach dem Brennen bei 1500 bis 1600° einen noch sehr porösen Scherben. Wenn das Sulfid-Oxyd-Gemisch bei hohen Temperaturen recht dünnflüssig war, wurde es von dem porösen Scherben aufgesogen. Um die Berührungsfläche möglichst klein zu machen, wurde die Probe, die vorher nur lose in das Schiffchen eingefüllt war, zuvor in einer Matrize zu einem zylindrischen Körper zusammengepreßt. Schiffchen aus Marquardscher oder Pythagorasmasse waren etwas haltbarer als Porzellanschiffchen, jedoch konnte ohne Gefahr des Durchschmelzens nur etwa 45 min auf Temperatur über 1250° gelassen werden. Die Wandungen der Schiffchen waren dabei bis auf eine dünne Kruste gänzlich verschlackt. Zum Schluß wurde Zirkonoxyd verwendet, das gleichfalls den Nachteil eines sehr porösen Scherbens hatte, jedoch gegen Verschlackung sehr widerstandsfähig war.

Es war, wie die Versuche zeigten, bei den angewandten Arbeitsbedingungen nicht möglich, die Reaktionen

$$FeS + 3\ Fe_2O_3 = 7\ FeO + SO_2 \text{ und}$$
$$FeS + 3\ Fe_3O_4 = 10\ FeO + SO_2$$

bis zum vollständigen Umsatz zu führen, oder anders ausgedrückt, das Eisenoxyd und Oxyduloxyd durch den Umsatzgleichungen entsprechende Mengen Eisensulfid quantitativ bis zum Oxydul zu reduzieren. Es wurde im günstigsten Falle bei 1220° 77,5 % FeO erreicht. Der Umsatz wurde teilweise durch Abscheidung von elementarem Schwefel beeinträchtigt.

Bei den Umsetzungsgleichungen entsprechenden Gemischen verschwindet infolge der Reaktion und der Schwefelabscheidung das Sulfid aus der Reaktionsmasse, so daß die Umsetzung allmählich zum Stillstand kommen muß. Um nun immer Sulfid im Ueberschuß zu haben, wurden 2 Mole FeS mit 1 Mol Fe_3O_4 erhitzt. Der dem Oxyduloxyd nach

Gleichung $FeS + 3\ O = SO_2 + FeO$ entzogene Sauerstoff erreichte 95 %. Desgleichen wird durch die Schwefelabscheidung eine gewisse Menge Sauerstoff verbraucht nach der Gleichung

$$FeS + O = FeO + S.$$

Die dadurch verbrauchte Menge Sauerstoff beträgt beim Gemisch $2\ FeS + Fe_3O_4$ 10,8 %. Dies besagt also, daß das Oxyduloxyd weiter als bis zum Oxydul reduziert wurde, daß eine geringe Menge bis zum metallischen Eisen abgebaut wurde. Es gelang auch bei Gemischen von Eisenoxyd mit Eisensulfid im Ueberschuß, die über 1300° erhitzt wurden, metallisches Eisen durch Analyse nachzuweisen, und zwar waren es in einem Falle 1,54 % des gesamt vorhandenen. Die Menge des gebildeten Schwefels wurde mittelbar aus dem Unterschied zwischen dem durch Wägung festgestellten Gewichtsverlust und der Menge Schwefeldioxyd, die durch die Jodlösung titriert wurde, ermittelt.

Die Versuche mit Mangansulfid wurden in derselben Weise wie mit Eisensulfid durchgeführt. Als stöchiometrisches Verhältnis der beiden Bestandteile Sulfid und Oxyd wurde zunächst $MnS + 9\ Fe_2O_3$ nach der Gleichung

$$MnS + 9\ Fe_2O_3 = MnO + 6\ Fe_3O_4 + SO_2$$

gewählt.

Die Reaktion beginnt ebenfalls bei 550° und verläuft im allgemeinen ähnlich wie mit Eisensulfid. Bei 800° bis 850° ist auch hier das Eisenoxyd bis zum Oxyduloxyd reduziert.

Das entstehende Manganoxydul geht aber bei diesen Temperaturen mit noch vorhandenem Eisenoxyd keine Verbindung ein, etwa in der Form

$$MnO + Fe_2O_3 = MnO \cdot Fe_2O_3,$$

sondern bleibt als solches bestehen.

Der Umsatz mit dem entstandenen Oxyduloxyd und Oxyduloxyd als Ausgangsstoff beginnt schon bei 975° meßbare Größen anzunehmen.

Die Probe ist bei 1150° noch nicht geschmolzen. Bei Gemischen mit Mangansulfid tritt Bildung einer Schmelze erst oberhalb 1200° ein.

Es wurde bei Mangansulfid in Gemischen nach Gleichung

$$MnS + 3\ Fe_3O_4 = MnO + 9\ FeO + SO_2$$

bei 1250° ein Abbau der Eisenoxyde von 95,5 % FeO erreicht, gegenüber 77,5 % bei Eisensulfid unter denselben Bedingungen.

Während hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Umsetzungen im Gebiete des Eisenoxydes kein Unterschied zwischen Mangansulfid und Eisensulfid festgestellt werden kann, liegen im Gebiete des Eisenoxyduloxyds die Verhältnisse anders. Das Mangansulfid beginnt mit dem Oxyduloxyd bereits bei einer um 125° niederen Temperatur in Reaktion zu treten als das Eisensulfid.

L. Wöhler, F. Martin und E. Schmidt[11]) geben für die Umsetzungen zwischen Kalziumsulfid und Eisenoxyd folgende Reaktionsgleichungen an:

a) $CaS + 9\ Fe_2O_3 = CaO + SO_2 + 6\ Fe_3O_4$,
b) $3\ CaS + 3\ Fe_3O_4 = 3\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3 + 3\ FeS + Fe_2O_3$,
c) $3\ CaO + 2\ Fe_2O_3 = Ca_3Fe_4O_9$,
d) $21\ CaS + 23\ Fe_2O_3 = 7\ Ca_3Fe_4O_9 + 18\ FeS + 3\ SO_2$.

In der angeführten Arbeit sind keinerlei Angaben gemacht, unter welchen Versuchsbedingungen obige Gleichungen gefunden wurden. Einige Angaben finden sich in der Arbeit von F. Martin und O. Fuchs[12]), die sich allerdings auf Strontiumsulfid beziehen.

F. Martin und O. Fuchs[23]) kamen, da schon die Reaktion zwischen Eisenoxyduloxyd und Eisensulfid nur schwierig verlief, an einer anderen Stelle ihrer Arbeit zu der Behauptung, daß es von vornherein wahrscheinlich ist, daß Eisenoxyd in der Ferritbildung gegen Eisensulfid sich als praktisch beständig zeigt; denn Erdalkalioxyde sind stärkere Basen als Eisenoxydul, der Vorgang

$$MeO + Fe_3O_4 \rightarrow MeO \cdot Fe_2O_3 + FeO$$

wird unter Energieentwicklung verlaufen. Die Erdalkaliferrite werden also beständiger sein als das Ferroferrit, das Eisenoxyduloxyd.

Zunächst wurde die Reaktion

$$CaS + 3\ Fe_2O_3 = CaO + 6\ FeO + SO_2$$

untersucht. Der Beginn ist bei 720°. Der Umsatz verläuft aber nicht so, wie ihn die rechte Seite der Gleichung angibt, sondern das aus dem Kalziumsulfid entstandene Kalziumoxyd geht schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine Bindung mit dem Eisenoxyd ein. Der Haltepunkt an der Oxydstufe Fe_3O_4, wie er bei Eisen- und Mangansulfid immer sehr deutlich ausgeprägt war, verschwindet beim Kalziumsulfid vollständig. Dies ist ganz erklärlich, denn zur Bildung von Eisenoxyduloxyd kommt es nicht. Das Eisenoxydul wird aus der Ferritbildung im Oxyduloxyd durch das entstehende Kalziumoxyd sofort unter Bildung eines Kalziumferrites verdrängt. Welche Zusammensetzung ein derartiges Ferrit hat, kann nicht ohne weiteres gesagt werden.

Nach S. Hilpert und Kohlmeyer[24]) ist bei etwa 950° die Bildung von Kalziumferrit durchaus möglich. Es können zwischen Kalziumoxyd und Eisenoxyd folgende Verbindungen auftreten:

$$3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3;\ 3\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3;$$
$$1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3;\ 1\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3.$$

Der Schmelzpunkt der Kalziumferrite liegt über 1200°. Die Vereinigung der beiden Komponenten findet aber schon unterhalb der Schmelzpunkte statt. Hilpert hat festgestellt, daß die Eigenschaften einer gepulverten Schmelze und eines Präparates, das durch Zusammensintern eines innigen Gemisches von Kalziumoxyd und Eisenoxyd bei 1000° erhalten war, annähernd gleich sind.

Sosman und Mervin[25]) geben nur zwei Verbindungen an, nämlich $1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ und $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$.

R. Nacken und N. E. Grünewald[26]) können drei Ferrite feststellen: $1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$; $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ und $5\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$.

L. Wöhler und Mitarbeiter nehmen bei Kalzium eine Verbindung $3\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3$ an und formulieren folgende Reaktionsgleichung:

$$21\ CaS + 23\ Fe_2O_3 = 7\ Ca_3Fe_4O_9 + 18\ FeS + 3\ SO_2.$$

Ein Gemisch dieser Zusammensetzung wurde untersucht. Der nach dieser Gleichung errechnete Schwefeldioxydwert wurde bei einer Temperatur von 950° glatt überschritten, weshalb der Versuch abgebrochen wurde. Der Umsatz verläuft nicht nach diesem Reaktionsschema, sondern das entstandene Kalziumferrit wird bei diesen Temperaturen durch das überschüssige Sulfid reduziert.

Um das Verhalten der Ferrite den Sulfiden gegenüber eingehender zu erforschen, wurden umfangreiche Versuche angestellt. Zu diesem Zwecke mußten zunächst die Ferrite hergestellt werden. Hilpert hatte, wie bereits erwähnt, festgestellt, daß die Bildung der Kalziumferrite aus den Komponenten schon unterhalb des Schmelzpunktes stattfindet.

[23]) Z. anorg. Chem. 125 (1922) S. 313.

[24]) Berliner Berichte 42 (1909) S. 4581.

[25]) Journ. Washington Academy of Science 6 (1916) S. 532.

[26]) Zement 15 (1926) S. 561 ff.

Es wurde nun Eisenoxyd und reinstes gefälltes Kalziumkarbonat in den molaren Zusammensetzungen innigst gemischt, zur Pastille gepreßt und bei 1200° an der Luft 1 h lang geglüht. Hergestellt wurden folgende Gemische:

$5\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$; $4\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$;
$3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$; $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$;
$5\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$; $3\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3$;
$1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$; $1\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3$;
$1\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$; $1\ CaO \cdot 4\ Fe_2O_3$.

Davon sind als Verbindungen nur $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$, $5\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$ und $1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ definiert. Die Zusammensetzung wurde noch durch die Analyse nachgeprüft. Reaktion als freies Kalziumoxyd zeigten in der Phenolatprobe nach White[27]) nur die Gemische über $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$. Schon $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$, das von Hilpert und Kohlmeyer noch als Verbindung angegeben wird, weist freien Kalk auf.

Ob bei den Gemischen mit mehr Eisenoxyd, als dem Ferrit $1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ entspricht, Verbindungen vorliegen, läßt sich nicht entscheiden, da es unmöglich ist, das freie Eisenoxyd neben dem gebundenen analytisch festzustellen.

Zunächst soll die Einwirkung der Gemische, die einem bestimmbaren Ferrit entsprechen, auf Eisen- und Kalziumsulfid untersucht werden. Es wurden auf 1 Mol Eisenoxyd in Ferrit 1 Mol Sulfid zugemischt.

Die Umsetzung beginnt im Stickstoffstrome bei den drei Kalziumferriten bei etwa 800°. Die Reduktion der Ferrite durch Eisensulfid verläuft entsprechend der Temperaturerhöhung ganz gleichmäßig. Das Eisenoxyd des Ferrites wird zu 80 bis 90 % zu Oxydul reduziert.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Kalziumferrite den Sulfiden gegenüber viel unbeständiger sind als das Ferroferrit, das erst bei 1100° reagiert.

Gemische der Kalziumferrite mit Kalziumsulfid ergaben für die Reaktionsgeschwindigkeit einen wesentlich anderen Verlauf. Der Beginn der Umsetzung ist gleichfalls bei 800° festzustellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt nach einem kleinen Anstieg auf einen ganz geringen Wert herab. Erst bei 1150° geht die Reaktion mit einer Geschwindigkeit vor sich, wie sie bei keinem anderen Versuch bisher festgestellt werden konnte. Dieses plötzliche Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Auftreten einer Schmelze zu erklären, geht nicht an, da dieselbe Erscheinung auch bei den entsprechenden Versuchen mit Eisensulfid eintreten müßte.

Das Gemisch $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ verhält sich gegen Eisensulfid anders als gegen Kalziumsulfid. Mit Eisensulfid setzt die Reaktion oberhalb 1150° ein. Bei Kalziumsulfid beginnt die Umsetzung mit geringer Geschwindigkeit bereits bei 800°. Bei 1150° ist die Reduktion bis zu 5 % fortgeschritten, eine Beschleunigung setzt oberhalb 1150° ein.

Man muß sich zunächst über die Zusammensetzung des Gemisches $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ klar werden. Der kalkreichste Ferrit, dessen Bestehen erwiesen ist, ist $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$. Darüber hinaus ist das Auftreten von freiem Kalziumoxyd zu beobachten. Man muß also zu der einfachen Annahme kommen, daß das Gemisch $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ aus dem Ferrit $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ und Kalziumoxyd besteht. Das Ferrit müßte in bekannter Weise bei 800° mit den Sulfiden in Reaktion treten, was nicht, oder beim Kalziumoxyd, nur in ganz geringem Maße der Fall ist. Man könnte dieses Verhalten des Gemisches $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ mit dem Bestehen einer Verbindung erklären, die nur bei höheren Temperaturen beständig ist, bei tieferen unter 800° unter Abspaltung von Kalziumoxyd zerfällt; denn die Phenolatprobe, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wird, gibt Reaktion auf freien Kalk. Das Fe_2O_3 ist in der Bindung mit 3 CaO beständiger gegen die Reduktion durch Sulfide als in den anderen Ferriten. Ein Ferrit der Zusammensetzung $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ wollen ja auch Hilpert und Kohlmeyer gefunden haben.

Das Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Umsetzungen mit den Ferriten $2\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$, $1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$, $5\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$ und Kalziumsulfid ist zu erklären.

Versuche mit noch kalkreicheren Gemischen ergaben den gleichen beschleunigten Reaktionsverlauf oberhalb 1150°.

Weiter wurde in derselben Weise das Verhalten eisenoxydreicherer Gemische, nämlich $1\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3$, $1\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$ und $1\ CaO \cdot 4\ Fe_2O_3$ dem Eisenoxyd gegenüber untersucht. Zunächst ist mit zunehmendem Eisenoxyd ein Abfallen der Temperatur des Reaktionsbeginnes festzustellen. Bei den reinen Ferriten liegt diese Temperatur bei 800°, bei $1\ CaO \cdot 2\ Fe_2O_3$ fällt sie auf 765°, bei $1\ CaO \cdot 3\ Fe_2O_3$ auf 720°, bei $1\ CaO \cdot 4\ Fe_2O_3$ auf 700°. Weiter prägt sich der Haltepunkt Fe_3O_4 mit zunehmendem Eisenoxydgehalt immer deutlicher aus. Auch hier muß wieder versucht werden, die Konstitution dieser Gemische zu erklären. Man kann annehmen, sie bestehen aus dem eisenoxydreichsten Ferrit und Eisenoxyd. Es sei nebenbei bemerkt, daß die Fe_2O_3-Seite des Zustandsdiagrammes $CaO—Fe_2O_3$ noch weniger geklärt ist als die CaO-Seite. Das freie Eisenoxyd reagiert aber in einem Gemisch mit Ferrit und Sulfid doch etwas anders als nur mit Sulfid. Dies geht aus folgendem Versuch hervor. Es wurde $1\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ mit $1\ Fe_2O_3$ und 1 FeS zur Reaktion gebracht. Die Temperatur des Reaktionsbeginnes erhöhte sich auf 600 bis 620°; nach geringer Schwefeldioxydentwicklung verlangsamte sich die Reaktion und beschleunigte sich dann bei 765° wieder.

Einen bedeutsamen Einblick in den Reaktionsablauf gibt uns noch folgender Versuch. Ein Gemisch von 1 CaO, $4\ Fe_2O_3$ und 1 FeS ergibt einen Reaktionsbeginn bei 550°, wie es beim Eisenoxyd zu erwarten ist. Der Umsatz geht bei Temperaturerhöhung auf 650° bis 22,5 % FeO. Von 650° an macht sich die Bildung von Ferrit aus dem noch vorhandenen Eisenoxyd und dem Kalziumoxyd bemerkbar. Daß es sich nur um diesen Vorgang handeln kann, geht daraus hervor, daß die Reaktion bei 800°, wie bei den Versuchen mit den Ferriten, wieder beginnt. Der Versuch wurde bei 820° abgebrochen, um das Reaktionsgemisch auf freien Kalk zu untersuchen. Die Phenolatreaktion verlief negativ, man muß also annehmen, daß die Vereinigung von Kalziumoxyd und Eisenoxyd zu Ferrit schon bei 650° beginnt.

Es wäre im Rahmen dieser Untersuchungen erstrebenswert gewesen, die Umsetzung zwischen den Sulfiden und Oxyden des Eisens vom gleichgewichts-theoretischen Standpunkte aus zu erforschen und zu behandeln, wie es R. Schenck[28]) in den Gleichgewichtsstudien über das System Kupfer-Sauerstoff-Schwefel getan hat.

Die erste Bedingung ist natürlich die Möglichkeit, die Reaktionen umkehrbar zu leiten. Es ist im gesamten Schrifttum nirgends angegeben, daß dies auf irgendeine Weise gelungen wäre.

Die eigenen Versuche sollten sich auch mit dieser Frage befassen. Zunächst wurde als einfacher Versuch Schwefeldioxyd über Eisenoxyduloxyd bei verschiedenen Temperaturen geleitet. Eine Umsetzung im erwünschten Sinne war nicht zu beobachten. Weitere Versuche wurden in einer

[27]) J. Ind. Engg. Chemistry 1 (1909) S. 5/11.

[28]) Physikalische Chemie der Metalle (Halle: Wilhelm Knapp 1909) S. 174.

Vakuumapparatur gemacht, mit der es gleich möglich gewesen wäre, etwa sich einstellende Schwefeldioxydteildrücke zu messen. Im Gleichgewichtszustande mußte sich bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Schwefeldioxyddruck einstellen. Es war aber, auch wenn man tagelang bei derselben Temperatur blieb, nicht möglich, einen solchen festzustellen. Die Umkehrbarkeit hätte sich gezeigt, wenn beim Absinken der Temperatur eine Absorption des Schwefeldioxyds erfolgt wäre. Wohl verschwand das Schwefeldioxyd aus der Gasphase, es reagierte mit dem noch vorhandenen Eisensulfid nach der Gleichung:

$$3\ FeS + 2\ SO_2 = Fe_3O_4 + 2{,}5\ S_2$$

unter Abscheidung von elementarem Schwefel. Da es nicht möglich war, diese sehr störende Nebenreaktion auszuschalten, wurde von weiteren Versuchen, die Reaktionen umkehrbar zu leiten, abgesehen.

Im Laufe der Arbeit ist des öfteren die bei vielen Versuchen beobachtete Schwefelabscheidung erwähnt. Beobachtet wurde eine solche

1. bei Eisensulfid und Mangansulfid bei der Reduktion des Eisenoxyduloxyds zum Oxydul,
2. bei Kalziumsulfid im Gebiete des Eisenoxyds von 720° an,
3. in geringem Maße auch bei den Umsetzungen mit den Ferriten.

Man könnte vielleicht vermuten, daß es sich um eine Dissoziation der Sulfide oder des entstandenen Schwefeldioxyds selbst handeln könnte.

Picon[29]) hatte die thermische Zersetzung der Sulfide untersucht und gefunden, daß das Eisensulfid im Vakuum in seine Elemente dissoziiert. Die Zersetzung beginnt bei 1100°, bei 1200° enthält das Reaktionsprodukt nur noch 0,2 Atome Schwefel, um bei 1600° vollständig zersetzt zu sein. Mangansulfid verflüchtigt sich bei 1375° ohne Zersetzung.

Es kommt also eine Dissoziation höchstens beim Eisensulfid, nicht aber beim Mangansulfid in Frage.

Eine Dissoziation des entstandenen Schwefeldioxyds nach der Gleichung

$$SO_2 = \tfrac{1}{2}\ S_2 + O_2$$

ist bei den angewandten Versuchsbedingungen ebenfalls möglich. Ferguson[30]) berechnet den Dissoziationsgrad nach obiger Gleichung aus den Gleichgewichtskonstanten, kommt aber zu verschwindend geringen Werten, die praktisch gar nicht ins Gewicht fallen.

Eine einfache Erklärung gibt die Annahme, daß das entstandene Schwefeldioxyd in statu nascendi auf noch vorhandenes Sulfid unter Schwefelbildung reagiert.

Wöhler und Mitarbeiter haben gefunden, daß diese Umsetzung beim Kalziumsulfid nach den zwei Gleichungen erfolgen kann:

1. $CaS + 2\ SO_2 = CaSO_4 + 2\ S$,
2. $2\ CaS + SO_2 = 2\ CaO + 3\ S$,

und zwar nach Gleichung 1 bis etwa 1000°, darüber nach Gleichung 2.

Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Eisensulfid wird eine Bildung von Sulfat nach

$$FeS + 2\ SO_2 = FeSO_4 + S_2$$

ausgeschlossen sein, da sich Ferrosulfat bei schwachem Glühen zersetzt. Die Schwefelabscheidung verläuft vielmehr nach der Gleichung

$$3\ FeS + 2\ SO_2 = Fe_3O_4 + 5\ S.$$

[29]) Comptes rendus 184 (1927) S. 98/99.
[30]) Journ. Amer. Chem. 41 (1919) S. 69/72.

Die Bildung von Schwefeltrioxyd ist nach Gleichung 1 durchaus möglich, da das Kalziumsulfat bei höheren Temperaturen zersetzt wird. Die Versuche ergaben bei einer Dauer von 80 min 26,2 % elementaren Schwefel, während bei der doppelten Dauer von 160 min nur 5,64 % elementarer Schwefel gefunden wurden. Bei dem letzten Versuch konnte eine Umsetzung nach

$$CaS + 2\ SO_2 = CaSO_4 + 2\ S,$$
$$CaSO_4 = CaO + SO_3$$

nicht beobachtet werden.

Unter denselben Versuchsbedingungen wird bei einem Reaktionsgemisch, das mehr Sulfid enthält, etwa $CaS + 3\ Fe_2O_3$, mehr elementarer Schwefel gebildet werden. Ein solches Gemisch, das bei genau derselben Anheizgeschwindigkeit in 160 min bis 950° erhitzt wurde, lieferte 18,4 % Schwefel gegenüber 5,64 % bei $CaS + 9\ Fe_2O_3$. In dem Maße, wie die Konzentration von Sulfid und Schwefeldioxyd geringer wird, sinkt auch die prozentuale Schwefelabscheidung. Beim Erhitzen bis 1170° in weiteren 250 min beträgt sie nur noch 5,8 %, gegen Ende des Versuches verschwindet sie ganz.

Aehnliche Verhältnisse liegen natürlich auch beim Eisen- und Mangansulfid vor. Die Neigung zu Schwefelbildung ist bei sulfidreichen Gemischen größer als bei ärmeren.

Eine Schwefelbildung kann auch erfolgen, wenn große Mengen Schwefeldioxyd in kurzer Zeit frei werden. Im Bereich der Umsetzung

$$FeS + 10\ Fe_2O_3 = 7\ Fe_3O_4 + SO_2$$

läßt sie sich bei vorsichtigem Anheizen ganz vermeiden. Im Gebiet der Reaktion FeS oder $MnS + Fe_3O_4$ bei Temperaturen über 1100° tritt sie ohne erkennbare Ursache in sehr verschiedenem Umfange auf.

Bei Versuchen, die im Vakuum durchgeführt wurden, wird das entstehende Schwefeldioxyd sofort durch die Vakuumpumpe abgesaugt. Der erwartete Erfolg, nämlich ein vollkommenes Verschwinden der Schwefelabscheidung, trat nicht ein. Im Gegenteil, sie nahm auf 22 bis 25 % des Gesamtschwefels zu, bei einem Versuch stieg der Anteil sogar auf 84 %. Nun dissoziiert das Eisensulfid, wie bereits erwähnt, im Vakuum bei 1100° ganz beträchtlich. Daher wurde das Eisensulfid bei sämtlichen Versuchen im Vakuum durch das viel beständigere Mangansulfid ersetzt.

Zur Klärung dieser selbst bei Mangansulfid so beträchtlichen Schwefelbildung könnte man annehmen, daß das Mangansulfid mit Eisenoxydul wieder Eisensulfid und Manganoxydul bildet nach Gleichung:

$$MnS + FeO = FeS + MnO.$$

Das Eisensulfid dissoziiert nun in seine Bestandteile, noch bevor es Gelegenheit hat, mit den Oxyden des Eisens unter Schwefeldioxydbildung zu reagieren. Diese Annahme hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich, denn es ist auch aus metallurgischen Vorgängen bekannt, daß das Mangan eine größere Affinität zu Schwefel hat als das Eisen. Diese erhöhte Schwefelabscheidung im Vakuum läßt sich vielleicht erklären durch eine Annahme, die Martin und Fuchs an einer Stelle ihrer Arbeit machen, nämlich, daß die festen Stoffe zum großen Teil nicht unmittelbar, sondern auf dem Umwege über die Gasphase, Schwefeldioxyd und Schwefeldampf, sich umsetzen. Sie erklären, daß die stärkere Schwefelabscheidung, die sie bei einigen ihrer Versuche beobachteten, als eine Folge der fortwährenden Störungen des Gleichgewichtes durch den strömenden Stickstoff anzusehen ist.

Zusammenfassung.

Es wurde zunächst ein Analysenverfahren ausgearbeitet, mit dem man zwei- und dreiwertiges Eisen neben Sulfiden erfassen kann. Die Umsetzung

$$FeS + 10\ Fe_2O_3 = 7\ Fe_3O_4 + SO_2$$

beginnt bei 550° und verläuft bis 850° vollständig.

Das von L. Wöhler und Mitarbeitern bei Temperaturen bis 900° gefundene Auftreten von freiem Oxydul konnte nicht bestätigt werden. Ueberschüssiges Eisensulfid beginnt mit Eisenoxyduloxyd bei 1100° nach der Gleichung

$$FeS + 3\ Fe_3O_4 = 10\ FeO + SO_2$$

sich umzusetzen. Vollständigen Abbau bis zum Oxydul gaben Gemische mit Sulfid im Ueberschuß, wenn sie auf 1300 bis 1350° erhitzt wurden. Es konnte dabei sogar Reduktion bis zum metallischen Eisen festgestellt werden.

Die Versuche mit Mangansulfid ergaben bei 550° Beginn der Umsetzung

$$MnS + 9\ Fe_2O_3 = MnO + 6\ Fe_3O_4 + SO_2,$$

die bei 850° beendet ist. Die Reaktion mit Eisenoxydul-oxyd ist bei den wesentlich niederen Temperaturen von 975° festgestellt.

Bei Kalziumsulfid ist infolge des Auftretens von Ferriten der Reaktionsverlauf anders. Dabei wird das im Verlauf der Umsetzung gebildete Ferrit durch überschüssiges Sulfid zu freiem Kalziumoxyd und Eisenoxydul reduziert.

Die Versuche mit Ferriten als Ausgangsstoff zeigten, daß die Ferrite mit den Sulfiden bei 800° in Reaktion treten, mit Kalziumsulfid anders als mit Eisensulfid. Nach einem gewissen Umsatz fällt bei Kalziumsulfid die Reaktionsgeschwindigkeit auf geringe Werte und steigt zwischen 1150 und 1200° auf sehr große Beträge. Die Versuche führen zu der Annahme einer kalziumoxydreicheren Verbindung: $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$. Diese Auffassung wird bestärkt durch die Tatsache, daß Gemische der Zusammensetzung $3\ CaO \cdot 1\ Fe_2O_3$ bei 1150° in einem ähnlichen Reaktionsverlauf sich mit den Sulfiden umsetzen.

Die untersuchten Reaktionen umkehrbar zu leiten, war nicht gelungen. Die bei den Reaktionen vielfach beobachtete Schwefelabscheidung wird geklärt.

Lebenslauf.

Ich, Erich Horn, bin am 26. Mai 1901 zu Groß-Strehlitz als Sohn des Tischlermeisters Reinhold Horn geboren. Zunächst besuchte ich die Volksschule und dann neun Jahre das humanistische Gymnasium Johanneum zu Groß-Strehlitz, das ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einhalbjähriger Hüttenpraxis studierte ich an der Technischen Hochschule zu Breslau Eisenhüttenkunde. Am 9. November 1927 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung mit „Sehr gut“ und war seit Dezember 1927 an der Technischen Hochschule zu Breslau im Privatlaboratorium von Herrn Professor E. Diepschlag mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.